

Rec'd PCT/PTC 25 MAR 2005
1/AR 03/01804

RO/KR 15. 09. 2003

REC'D 01 OCT 2003

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0058147
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 09월 25일
Date of Application SEP 25, 2002

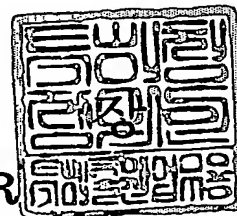
출원인 : 제일모직주식회사
Applicant(s) CHEIL INDUSTRIES INC.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 09 월 15 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.09.25
【발명의 명칭】	난연성 스티렌계 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	Flameproof Styrenic Resin Composition
【출원인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍상현
【성명의 영문표기】	HONG, Sang Hyun
【주민등록번호】	710117-1018127
【우편번호】	435-753
【주소】	경기도 군포시 수리동 설악아파트 857동 704호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양재호
【성명의 영문표기】	YANG, Jae Ho
【주민등록번호】	681209-1930818
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 1119 백두아파트 981동 1205호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유영식
【성명의 영문표기】	RYU, Young Sik
【주민등록번호】	700917-1042418

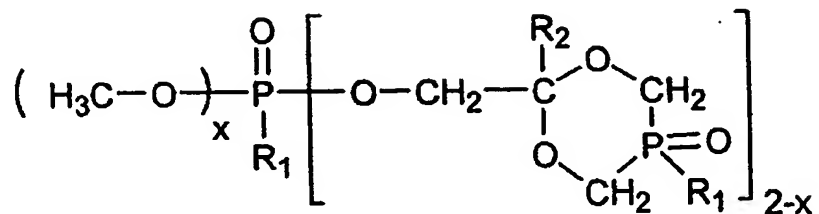
【우편번호】 431-080
【주소】 경기도 안양시 동안구 호계동 신동아아파트 901동 903호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 최덕규 (인)
【수수료】
【기본출원료】 13 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 4 항 237,000 원
【합계】 266,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명의 난연성 스티렌계 수지 조성물은 (A) 고무 변성 스티렌계 수지 70 내지 99.5 중량부; 및 (B) 하기 화학식 1로 표시되는 고리형 알킬 포스포닉산 화합물 0.5 내지 20 중량부로 이루어진다.

[화학식1]



(상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁₋₄의 알킬기이고 x는 0 또는 1 이다)

【색인어】

난연성 스티렌계 수지조성물, PPE 수지, 고리형 알킬 포스포닉산 화합물, 난연 HIPS 수지

【명세서】**【발명의 명칭】**

난연성 스티렌계 수지 조성물 {Flameproof Styrenic Resin Composition}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】****<1> 발명의 분야**

<2> 본 발명은 난연성, 내열도 및 기계적 강도가 우수한 스티렌계 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 고무강화 스티렌계 수지를 기초수지로 하고 여기에 난연제로 고리형 알킬 포스포닉산 화합물을 적용하여 난연성, 내열도 및 기계적 강도가 우수한 난연성 고무강화 폴리스티렌 수지 조성물에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

<4> 일반적으로 스티렌계 수지는 우수한 가공성 및 기계적 특성을 가지고 있기 때문에 거의 대부분의 전자제품에 사용되고 있으며, 특히 전자제품의 외장재에 주로 사용되고 있다. 그러나, 스티렌계 수지 자체는 쉽게 연소가 일어날 수 있는 특성을 가지고 있으며 화재에 대한 저항성이 없다. 따라서 스티렌계 수지는 외부의 발화원에 의하여 쉽게 연소가 일어날 수 있고, 화재를 더욱 확산되게 하는 역할을 할 수 있다. 이러한 점을 감안하여 미국, 일본 및 유럽 등의

국가에서는 전자제품의 화재에 대한 안전성을 보장하기 위하여 난연 규격을 만족하는 고분자 수지만을 외장재로 사용하도록 법으로 규제하고 있다.

- ④ 가장 많이 적용되고 있는 공지된 난연화 방법은 고무강화 스티렌계 수지에 할로젠계 화합물과 안티몬계 화합물을 함께 적용하여 난연 물성을 부여하는 것이다. 상기 할로젠계 화합물로는 폴리브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 브롬치환된 에폭시 화합물 및 염소화 폴리에틸렌 등이 주로 이용되고 있다. 또한 상기 안티몬계 화합물로는 삼산화 안티몬과 오산화 안티몬이 주로 사용된다.
- ⑤ 그러나, 할로젠과 안티몬 화합물을 함께 적용하여 난연성을 부여하는 방법은 난연성 확보가 용이하고 물성저하도 거의 발생하지 않는 장점이 있지만, 가공시 발생하는 할로젠화 수소가스로 인체에 치명적인 영향을 미칠 가능성이 높다. 특히 할로젠계 난연제의 주를 이루는 폴리브롬화 디페닐에테르는 연소시에 다이옥신이나 퓨란과 같은 매우 유독한 가스를 발생할 가능성이 높기 때문에, 이러한 할로젠계 화합물을 적용하지 않는 난연화 방법에 관심이 모아지고 있다.
- ⑥ 할로젠을 함유하지 않는 난연제로서 트리페닐 포스페이트 같은 모노 인산 에스테르화합물을 첨가하여 수지 조성물에 난연성을 부여하는 방법이 연구되어 왔다.
- ⑦ 미국특허 제4,526,917호에서는 폴리페닐렌 에테르와 스티렌 수지에 TPP와 메시틸(mesityl)기를 가지는 모노 인산 에스테르 화합물을 사용하여 난연성을 향상시킨 바 있다. 그러나 상기 특허에서는 사용된 폴리페닐렌 에테르의 양은 20% 이상으로서 이러한 조성에서는 흐름성을 유지시키면서 적하형 난연성을 달성하기가 매우 어렵다는 단점이 있고, 뿐만 아니라 TPP를 사용할 경우 내열도의 저하가 심하다는 단점이 있다.

- <9> 일본 특허 평07-043769에서는 TPP의 유도체로서 치환기의 탄소수가 12~25인 인산 에스테르를 난연제로 적용할 경우 250 ℃에서 휘발성이 개선되면서 V2 난연성을 달성할 수 있음을 개시하고 있다.
- <10> 미국특허 제3,789,091호 및 제3,849,368호에는 다양한 고리형 포스포닉산 화합물을 폴리 에틸렌 테레프탈레이트, PAN, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 나일론 같은 호모폴리머(homopolymer)의 난연제로 개시하고 있을 뿐, 고무변성 스티렌계 수지와 페닐렌에테르 수지 블렌드에 적용 시 난연도 및 내열도 개선에 대한 어떠한 기술적 언급도 없다.
- <11> 따라서 본 발명자들은 상기의 문제점을 극복하기 위하여, 고무강화 폴리스티렌 수지를 기초수지로 사용하고, 선택적으로 폴리페닐렌 에테르 수지를 첨가하며, 여기에 난연제로 고리형 알킬 포스포닉산 화합물을 사용함으로써, 난연성이 우수할 뿐만아니라, 기계적 강도 및 내열도가 우수한 스티렌계 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <12> 본 발명의 목적은 가공 및 연소시 유독성 가스를 발생하지 않는 환경 친화적인 난연성 스티렌계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <13> 본 발명의 다른 목적은 화재에 대하여 안정성이 있는 난연성 스티렌계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <14> 본 발명의 또 다른 목적은 내열도가 우수한 적하형 난연성 스티렌계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

- 15> 본 발명의 또 다른 목적은 기계적 강도가 우수하여 전자제품 등의 외장재로 사용할 수 있는 난연성 스티렌계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- 16> 본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다

【발명의 구성 및 작용】

- 17> 본 발명의 난연성 스티렌계 수지 조성물은 (A) 고무 강화 스티렌계 수지 70 내지 99.5 중량부 및 (B) 고리형 알킬 포스포닉산 화합물 0.5 내지 20 중량부로 이루어지며, 선택적으로 (C) 폴리페닐렌 에테르 수지 0 내지 10 중량부가 더 첨가될 수 있다. 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

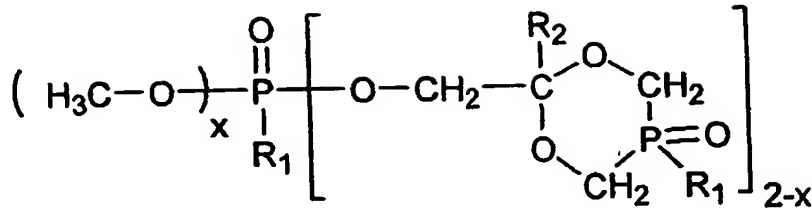
<18> (A) 고무 강화 스티렌계 수지

- <19> 본 발명에 기초수지로 사용되는 고무강화 스티렌계 수지는 고무와 방향족 모노알케닐 단량체 및/또는 알킬 에스테르 단량체를 혼합하고 이를 열중합 하거나 또는 여기에 중합개시제를 사용하여 중합시켜 제조된다.

- <20> 상기 고무는 부타디엔형 고무류, 이소프렌형 고무류, 부타디엔과 스티렌의 공중합체류 및 알킬아크릴레이트 고무류 등으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 3~30 중량부, 바람직하게는 5~15 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

- <1> 또한 상기 단량체는 방향족 모노알케닐 단량체, 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬에스테르 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 70~97 중량부, 바람직하게는 85~95 중량부를 투입한다.
- <2> 본 발명의 고무 강화 스티렌계 수지는 중합시 개시제의 존재없이 열중합에 의해 중합될 수 있으며, 또한 중합 개시제의 존재하에 중합될 수 있다. 상기 중합개시제로는 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드로 이루어진 과산화물계 개시제 및 아조비스 이소부티로니트릴(AIBN)과 같은 아조계 개시제 중 1종 이상이 선택되어 사용될 수 있다.
- <3> 상기 고무강화 스티렌계 수지는 괴상중합, 현탁중합, 유화중합 또는 이들의 혼합방법을 사용하여 제조될 수 있으며, 이러한 중합방법들 중 괴상중합방법이 바람직하게 사용될 수 있다.
- <4> 본 발명에서는 고무강화 스티렌계 수지와 폴리페닐렌 에테르 수지의 블렌드에서 최적의 물성을 내기 위해서는 고무상의 입자크기가 0.5~2.0 μ m인 것이 바람직하다.
- <25> (B) 고리형 알킬 포스포닉산 화합물
- <26> 본 발명의 고리형 알킬 포스포닉산 화합물은 하기의 화학식 1로 표시된다.
- <27> [화학식1]

18>



29> 상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁₋₄의 알킬기이고 x는 0 또는 1 이다.

30> 상기 화학식 1에 해당되는 화합물로는 메틸-비스(5-에틸-2-메틸-1,3,2,-디옥사포스포리난-5일) 메틸 메틸 포스포닉산 에스터 P 옥사이드, 메틸-비스(5-에틸-2-메틸-1,3,2,-디옥사포스포리난-5일) 포스포닉산 에스터 P,P'-디옥사이드가 있다.

31> 본 발명에서 상기 고리형 알킬 포스포닉산 화합물(B)는 고무변성 스티렌계 수지(A) 70 내지 99.5 중량부에 대하여, 0.5 내지 20 중량부로 첨가된다. 상기 고리형 알킬 포스포닉산 화합물(C)을 0.5 중량부 미만으로 첨가할 경우, 난연도 상승 효과가 미약하고, 20 중량부를 초과하여 첨가할 경우, 내열도의 저하가 심해진다.

<32> (C) 폴리페닐렌 에테르 수지

<33> 고무강화 스티렌계 수지만으로는 난연성이 부족하고 내열성이 저하되기 때문에 폴리페닐렌 에테르 수지를 첨가하여 기초수지로 사용한다. 이러한 화합물로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체, 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리에틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체가 있다. 바람직하기로는 폴

리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용되며, 이중에서 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 가장 바람직하다.

<34> 폴리페닐렌 에테르의 중합도는 특별히 제한되지는 않지만 수지 조성물의 열안정성이나 작업성을 고려하여 25℃의 클로로포름 용매에서 측정된 고유점도가 0.2~0.8인 것이 바람직하다.

<35> 본 발명의 난연성 열가소성 수지조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 안료, 염료 및/또는 무기물 첨가제가 부가될 수 있다. 부가되는 무기물 첨가제로는 석면, 유리섬유, 탈크, 및 세라믹, 황산염 등이 있으며, 이들은 기초수지 100 중량부에 대하여 0 내지 50 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

<36> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<37> 실시예

<38> 하기의 실시예 및 비교 실시예에서 사용된 (A) 고무변성 스티렌계 수지, (B) 고리형 알킬포스포닉산 화합물 및 (C) 폴리페닐렌에테르 수지의 제조 및 사양은 다음과 같다.

39> (A) 고무강화 스티렌계 수지

40> 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)로서 제일모직(주)에서 제조된 HR-1380F를 사용하였다.
 사용된 부타디엔 고무의 입자 크기는 1.5 μm 이며, 고무함량은 6.5 중량%이었다.

41> (B) 고리형 알킬 포스포닉산 화합물

42> 인 함량 20.8 %인 Rhodia 社의 Antiblaze 1045 (8 % 메틸-비스(5-에틸-2-메틸-1,3,2,-디옥사포스포리난-5일) 메틸 메틸 포스포닉산 에스터 P 옥사이드 및 85 % 메틸-비스(5-에틸-2-메틸-1,3,2,-디옥사포스포리난-5일) 포스포닉산 에스터 P,P'-디옥사이드)를 사용하였다.

<43> (B') 방향족 인산 에스테르 화합물

<44> 융점이 48℃인 트리페닐포스페이트를 사용하였다.

<45> (C) 폴리페닐렌 에테르(PPE) 수지

<46> 일본 아사히 카세이사의 폴리(2,6-디메틸-페닐에테르)(상품명 P-402)를 사용하였으며,
 입자의 크기는 수십 μm 의 평균 입경을 갖는 분말형태이다.

<47> 실시예 1~4

<48> 상기 각 구성성분을 표 1에 기재된 조성으로 하여 통상의 이축 압출기에서 200~280 ℃ 온도범위에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛은 80 ℃에서 3 시간 건조 후 6 Oz 사출기에서 성형온도 180~280℃, 금형온도 40~80 ℃의 조건으로 사출하여 시편을 제조하였다.

- 49> 제조된 시편은 UL 94 VB 난연규정에 따라 1/8" 두께에서 난연도를 측정하였으며, Izod 충격강도는 1/8" 두께에서 ASTM 256A 조건에서 측정하였다. 내열도는 ASTM D 1525에 준하여 5 kgf 하중에서 측정하였다. 측정 결과를 표1에 나타내었다.

50>

【표 1】

항목	실시예			
	1	2	3	4
(A) HIPS	100	100	100	100
(B) 고리형 알킬 포스포닉산 화합물	-	-	5	10
(C) PPE	3	6	3	3
UL94 난연도 (1/8")	V2	V2	V2	V2
Izod 충격강도 1/8" (kgf·cm/cm)	10	9	10	9
Vicat Softening Temperature (°C)	92	89	97	102

<51> 비교실시예 1~2

- <52> 비교실시예 1은 난연제로서 트리페닐포스페이트를 사용한 것이고, 비교실시예 2는 난연제로서 트리페닐포스페이트를 사용하고 폴리페닐렌 에테르(PPE) 수지를 첨가한 것이다. 제조된 시편은 상기 실시예와 동일한 방법으로 난연도, Izod 충격강도 및 내열도를 측정하였다. 측정 결과를 표2에 나타내었다.

<53>

【표 2】

항목	비교 실시예 1	비교 실시예 2
(A) HIPS	100	100
(B') 트리페닐포스페이트	-	10
(C)PPE	8	8
UL 94 난연도 (1/8")	Fail	Fail
Izod 충격강도 1/8" (kgf·cm/cm)	5	6
Vicat Softening Temperature (°C)	73	80

- 54> 상기의 결과로부터, 고리형 알킬 포스포닉산 화합물을 난연제로 사용할 경우, 방향족 인 산 에스테르 화합물을 적용할 때 보다 1/8"의 두께에서 적하형 난연성이 달성되면서 충격강도의 저하없이 내열도가 우수함을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

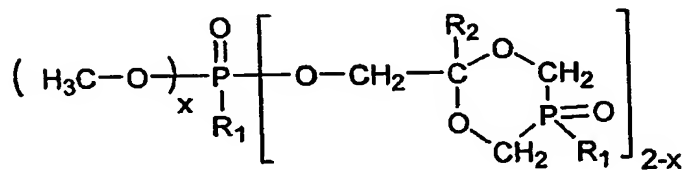
- 55> 본 발명은 기초수지인 고무 강화 스티렌 수지에 난연제로 고리형 알킬 포스포닉산 화합물을 적용함으로써, 난연성이 우수할 뿐만 아니라, 내열성 및 기계적 강도가 우수한 스티렌계 수지 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.
- 56> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (A) 고무 변성 스티렌계 수지 70 내지 99.5 중량부; 및
- (B) 하기 화학식 1로 표시되는 고리형 알킬 포스포닉산 화합물 0.5 내지 20 중량부;
- 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 스티렌계 수지 조성물.

[화학식1]



(상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁₋₄의 알킬기이고 x는 0 또는 1 이다)

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 폴리페닐렌 에테르 수지(C) 0 내지 10 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 스티렌계 수지 조성물.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지(C)는 폴리(2,6-디메틸,1,4-페닐렌)에테르인 것을 특징으로 하는 난연성 스티렌계 수지 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 안료, 염료 및/또는 무기물 첨가제를 고무 변성 스티렌계 수지(A) 100 중량부에 대하여 0 내지 50 중량부 범위로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.09.30
【제출인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0058147
【출원일자】	2002.09.25
【심사청구일자】	2002.09.25
【발명의 명칭】	난연성 스티렌계 수지 조성물
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-02-0312659-13
【접수일자】	2002.09.25
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 최덕규 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원

0020058147

출력 일자: 2003/9/22

【첨부서류】

1. 보정내용을 증명하는 서류_1통

【보정대상항목】 식별번호 50

【보정방법】 정정

【보정내용】

【표 1】

항목	실지예			
	1	2	3	4
(A) HIPS	100	100	100	100
(B) 코리형 알킬 포스포닉산 화합물	3	6	3	3
(C) PPE	-	-	5	10
UL94 난연도 (1/8")	V2	V2	V2	V2
Izod 충격강도 1/8" (kgf·cm/cm)	10	9	10	9
Vicat Softening Temperature (℃)	92	89	97	102

【보정대상항목】 식별번호 53

【보정방법】 정정

【보정내용】

【표 2】

항목	비교 실지예 1	비교 실지예 2
(A) HIPS	100	100
(B') 트리페닐포스페이트	8	8
(C)PPE	-	10
UL 94 난연도 (1/8")	Fail	Fail
Izod 충격강도 1/8" (kgf·cm/cm)	5	6
Vicat Softening Temperature (℃)	73	80